

# ESTUDIO DEL EFECTO DEL ÓXIDO EN EL COMPORTAMIENTO EN ROTURA DE LA VAINA DE COMBUSTIBLE

J. Ruiz-Hervías<sup>1</sup>, M.A. Martín-Rengel<sup>1</sup>, E. Torres<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciencia de Materiales, UPM,  
E.T.S.I. Caminos, Canales y Puertos, Profesor Aranguren s/n. 28040 Madrid

<sup>2</sup>Consejo de Seguridad Nuclear, Justo Dorado, 11. 28040 Madrid  
e-mail: jr@mater.upm.es

**Resumen.** *La capa exterior de óxido en la vaina de combustible nuclear es un factor clave en el estudio de su comportamiento en rotura. En esta ponencia se utiliza el ensayo de compresión diametral (RCT) para estudiar el comportamiento en rotura de vainas oxidadas. Para ello se prepararon muestras con una capa exterior de óxido de circonio de 85  $\mu\text{m}$  de espesor y se sometieron a RCT a 20 y 135  $^{\circ}\text{C}$ . El ensayo de compresión diametral ha demostrado ser muy sensible a la presencia de óxido en el exterior de la vaina para ambas temperaturas.*

## 1. INTRODUCCIÓN

En el ambiente químico del primario en un reactor nuclear (agua o vapor), la corrosión de las aleaciones de Zr de las que están formadas las vainas de combustible genera una capa continua de óxido de circonio (circonia,  $\text{ZrO}_2$ ) sobre la vaina. Como subproducto de esta reacción de oxidación, se genera hidrógeno. Dicho hidrógeno se absorbe en el interior de la vaina y debido a los gradientes térmicos existentes en la misma, se difunde y precipita en forma de hidruros al superar su límite de solubilidad. Se ha comprobado que los hidruros de circonio favorecen los fenómenos de fragilización de la vaina [1].

El volumen molar de la circonia es mayor que el volumen molar del  $\alpha\text{-Zr}$ . La dilatación viene caracterizada por el parámetro de Pilling-Bedworth, que es 1.56 para el circonio [2], lo que implica que se consumiría 0.6  $\mu\text{m}$  de pared de vaina por cada micra de  $\text{ZrO}_2$  formado. Parise et al. [3], han demostrado que el aumento de volumen se debe fundamentalmente a un aumento del espesor de la capa de óxido. Además se ha comprobado que la capa de óxido induce tensiones en el material de la vaina [4]. Cuando el espesor de la capa de óxido supera un cierto valor umbral (superior al 0.5% del espesor inicial aproximadamente) comienzan a aparecer tensiones de tracción en la parte externa de la misma. Esto puede provocar la aparición de grietas en la capa de circonia, al tratarse de un material frágil. Los resultados obtenidos por Barberis et al. [5] parecen confirmar este extremo.

El objetivo de este trabajo es comprobar el efecto de la capa de óxido de circonio en el comportamiento en rotura de las vainas de combustible. Para ello, se han introducido muestras no irradiadas en un autoclave (a alta presión y temperatura) y se ha obtenido un espesor aproximado de óxido de 85  $\mu\text{m}$ . Las muestras oxidadas se han sometido a ensayos de compresión diametral a 20 y 135 $^{\circ}\text{C}$  [6] y se ha medido su contenido de hidrógeno tras eliminar la capa de óxido. Adicionalmente, se han ensayado

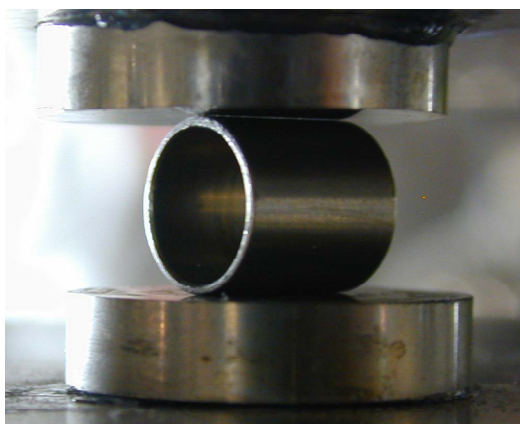
muestras hidruradas mediante un proceso de carga catódica (en este caso, la capa de óxido que se produce es muy pequeña) con un contenido de hidrógeno análogo al de las muestras oxidadas [7]. Los resultados obtenidos muestran que aunque el contenido de hidrógeno de las muestras sea nominalmente el mismo, el comportamiento de las muestras oxidadas es diferente del de las muestras simplemente hidruradas.

## **2. EXPERIMENTAL**

Para la preparación de las probetas oxidadas, se introdujo una muestra de vaina de 23 cm de longitud en un autoclave. Con el fin de oxidar solamente la parte exterior del tubo, se introdujo gas a presión en la muestra y se taponaron sus extremos. El medio en el que se desarrolló la corrosión acelerada del segmento de vaina fue una disolución acuosa con 450 ppm de LiOH, a una temperatura de 360 °C y una presión de 18,7 MPa. La muestra se mantuvo en el autoclave durante 4 días.

Se embutieron anillos procedentes del tubo oxidado en resina epoxi y se procedió a su pulido metalográfico y posterior revelado de hidruros [7]. Sobre las muestras pulidas se midió el espesor de la capa de óxido. Las medidas se realizaron en 4 puntos (los extremos de dos diámetros de las bases perpendiculares entre si).

Las muestras oxidadas se sometieron a ensayos de compresión diametral y a continuación se midió el contenido de hidrógeno en las muestras rotas. Antes de dicha medida, se eliminó la capa de óxido por medios mecánicos, con el fin de contabilizar solamente el hidrógeno presente en la aleación de circonio. Las medidas se efectuaron por el método de extracción en caliente [7] utilizando un analizador Horiba Jobin-Yvon Emga-621 w. Se prepararon también muestras hidruradas (con un contenido de hidrógeno análogo al de las muestras oxidadas) utilizando una técnica de carga catódica en medio básico (KOH), que se describe en [7]. Para conseguir que el hidrógeno introducido en estas probetas se distribuyera homogéneamente en forma de hidruros se realizó un tratamiento térmico de las mismas. De este modo, se logra una distribución homogénea de hidruros y la capa de óxido es prácticamente despreciable.

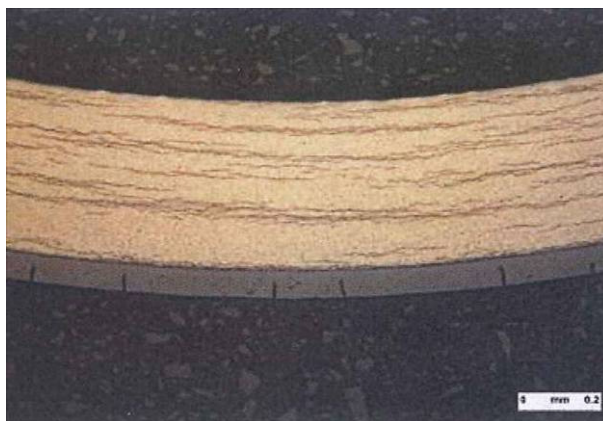


**Fig. 1.** *Dispositivo para ensayos de compresión diametral*

Los ensayos de compresión diametral se realizaron a 20 y 135 °C en una máquina universal de ensayos Instron 8803, con muestras en forma de anillo de 10 mm de altura. Las medidas de carga se llevaron a cabo con una célula de carga de capacidad 5 kN. La aplicación de carga se realizó por medio de dos platos plano-paralelos tal como se muestra en la Fig. 1. Los ensayos se efectuaron a una velocidad constante de desplazamiento del pistón de 100 mm/min. Para los ensayos a 135 °C se acopló un horno de resistencias a la máquina de ensayos.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En la Fig. 2 puede observarse que el tratamiento efectuado en autoclave genera una capa de óxido de espesor uniforme en el exterior de la muestra de vaina y una población de hidruros homogéneamente distribuidos en la dirección circunferencial.



*Fig. 2. Sección transversal de muestra hidrurada con capa exterior de óxido*

Se realizaron 160 medidas del espesor de la capa de óxido sobre 4 muestras diferentes (40 por muestra), obteniéndose un valor de  $84,7 \pm 0,6 \mu\text{m}$ .

Además se realizaron cuatro medidas de la cantidad de hidrógeno en dos muestras oxidadas diferentes, obteniéndose una concentración nominal de 250 ppm tras eliminar la capa de óxido por medios mecánicos.

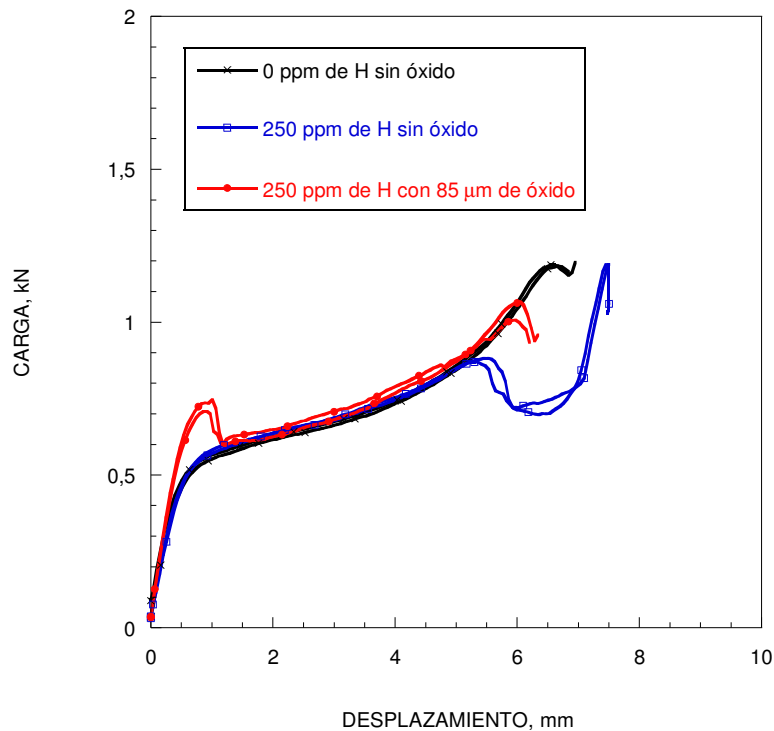
#### **3.1. Ensayos de compresión diametral**

En la Fig. 3 se presentan los registros experimentales carga-desplazamiento de probetas sometidas a ensayos de compresión diametral a 135 °C. Se ensayaron dos probetas de cada tipo.

En los resultados se observa que la presencia de la capa de óxido exterior aumenta el módulo elástico, ya que la pendiente de la zona lineal del registro (correspondiente a la deformación elástica) es mayor que la de las muestras sin capa de óxido.

Las curvas correspondientes a las probetas oxidadas presentan una primera caída de carga atribuible a la rotura de la capa de óxido. Una vez pasada la zona elástica de la

muestra, los registros correspondientes a las tres clases de probetas son muy similares. Esto indica que la presencia de hidruros en pequeñas cantidades (250 ppm) no influye en el comportamiento plástico del material, tal como se recoge en la literatura [7].



**Fig. 3.** Registros experimentales carga-desplazamiento de muestras ensayadas a 135 °C

Además se aprecia que la rotura de las probetas en estado de recepción se produce a mayores valores de carga y desplazamiento. En este caso, la pendiente de la rama de caída de carga es menor que para el resto de las muestras, lo que parece indicar un mayor valor de la tenacidad [7].

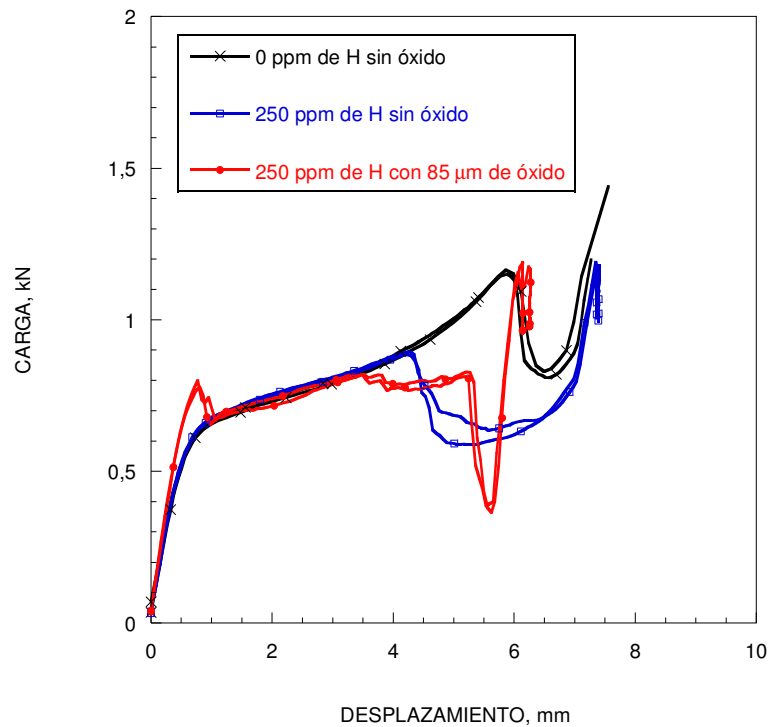
En la Fig. 4 se presentan los registros experimentales carga-desplazamiento de probetas sometidas a compresión diametral a 20 °C. Se ensayaron dos probetas de cada tipo.

Puede apreciarse que igual que sucedía a 135 °C, a 20 °C la presencia de óxido también incrementa el módulo elástico, puesto que la pendiente en la zona inicial es mayor. Se puede observar una primera caída de carga en el registro experimental de las probetas oxidadas, similar a la que ocurría a 135 °C. A continuación aparecen caídas de carga adicionales en los registros carga-desplazamiento que corresponden a distintas etapas en la rotura de la capa de óxido.

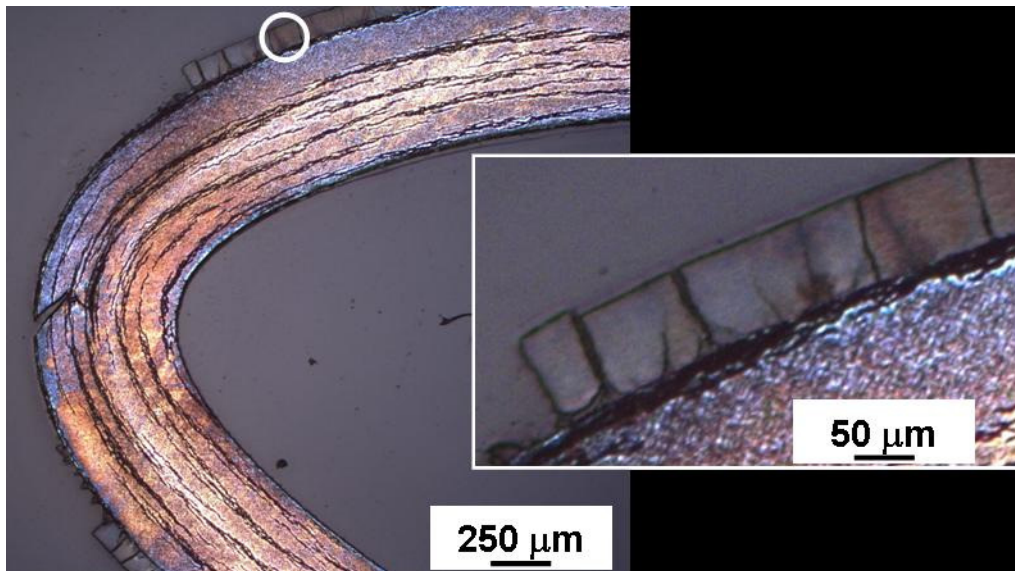
### 3.2. Metalografía y fractografía

Las grietas en la capa de óxido pueden actuar como concentradores de tensiones, lo que favorecería la iniciación del daño en el material base. Los cortes transversales de las probetas ensayadas muestran que la capa de óxido se ha desprendido en las posiciones ecuatoriales de las muestras, tal como se observa en la Fig. 5. La grieta se propaga de forma análoga a como lo hace en el material hidrurado (con una capa de

óxido muy pequeña). Parece ser que la grieta se inicia en la capa de circonia y se propaga a través de las láminas de hidruros.

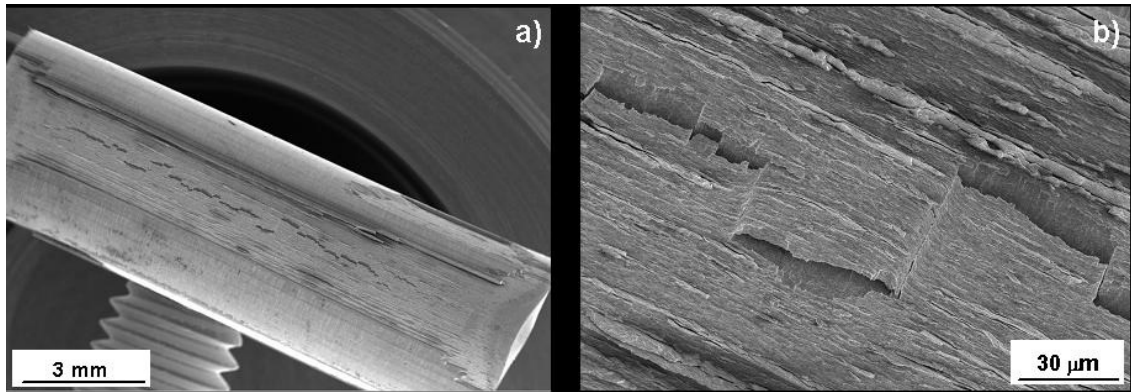


**Fig. 4.** Registros experimentales carga-desplazamiento de muestras ensayadas a 20 °C



**Fig. 5.** Imagen de microscopía óptica de uno de los cortes transversales de una probeta preoxidada con un espesor de óxido de 85 µm y ensayadas a 135°C y 0.5 mm/min.

Tras el ensayo de compresión diametral, tanto a 20 como a 135°C se produce el desprendimiento de la capa de circonia en las posiciones ecuatoriales ( Fig. 6a) y la formación de escalones de rotura en el material base ( Fig. 6b).



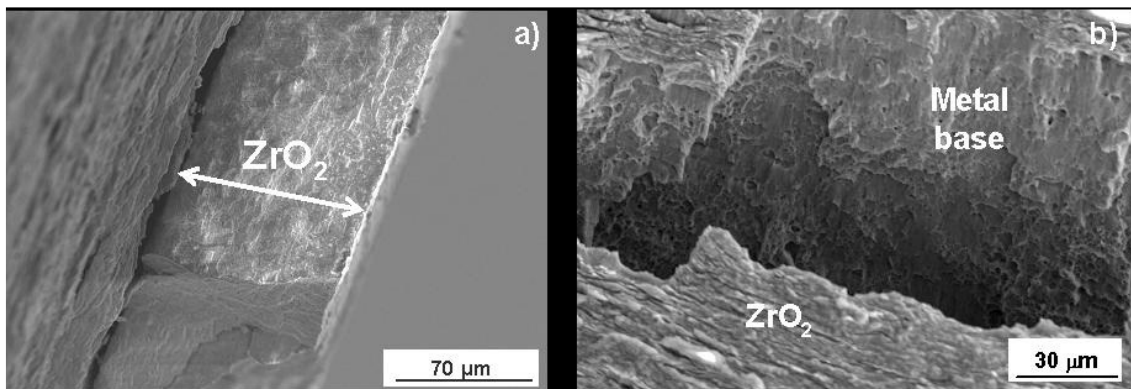
**Fig. 6.** Imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie de rotura de una probeta preoxidada con un espesor de capa de óxido de 85  $\mu\text{m}$ .

La caracterización mediante microscopía electrónica de barrido de la capa de circonia (

Fig. 7a), muestra la existencia de una capa compacta y adherente de óxido. Tras el ensayo, la capa se agrieta y se desprende, diferenciándose dos zonas: una más delgada en contacto con el metal base y otra, de mayor espesor que es la que se desprende. Se puede apreciar que la capa de circonia presenta un comportamiento frágil característico.

En la

Fig. 7b, se aprecian los detalles de la superficie de fractura de una de las probetas ensayadas a 135°C. Tanto a 20 como a 135°C se observa la formación de microhuecos en la zona de rotura, lo que correspondería a un mecanismo de fractura microscópicamente dúctil.



**Fig. 7.** Imagen de microscopía electrónica de barrido de: a) capa frágil de circonia; b) interior de una de las grietas en el material base con generación de microhuecos.

#### 4. CONCLUSIONES

El ensayo de compresión diametral es muy sensible a la presencia de óxido de circonio en la pared exterior de las vainas. La rotura de la capa de óxido se refleja en los registros carga-desplazamiento en forma de caídas de carga sucesivas. A las dos temperaturas ensayadas (20 y 135°C) se aprecia que el módulo elástico aumenta debido a la presencia de la capa de óxido exterior. Una vez pasada la zona elástica del registro, se produce una caída de carga en las muestras oxidadas. A partir de ese momento el

comportamiento que se observa es muy parecido al de las muestras con contenidos de hidrógeno de 0 y 250 ppm, hasta que se llega a la zona de la rotura final.

La caracterización fractográfica de las probetas ensayadas muestra que las grietas en la capa de óxido actúan como concentradores de tensiones, lo que favorece la nucleación de grietas en el metal base que atraviesan las láminas de hidruros. Los detalles de la superficie de fractura observados mediante microscopia electrónica de barrido demuestran que tanto a 20 como a 135°C se forman microhuecos en la zona de rotura, lo que correspondería a un mecanismo de rotura microscópicamente dúctil.

## **5. AGRADECIMIENTOS**

Los autores desean expresar su agradecimiento por la financiación de este trabajo al CSN, a ENRESA, y muy especialmente a ENUSA que además facilitó las muestras oxidadas. También desean hacer constar su agradecimiento al profesor Luis Caballero Molano por su inestimable ayuda en la caracterización fractográfica.

## **6. BIBLIOGRAFÍA**

- [1] M. Grange, Fragilisation du zircaloy-4 par l'hydrogen: Comportement, mécanismes d'endommagement, interaction avec la couche d'oxide, simulation numérique, École des Mines de Paris, Paris, 1998.
- [2] N.B. Pilling, R.E. Bedworth, The oxidation of metals at high temperature, *Journal of the Institute of Metals* 29 (1923) 529-591.
- [3] M. Parise, O. Sicardy, G. Cilletaud, Modelling of the mechanical behaviour of the metal-oxide system during Zr oxidation, *J. Nucl. Mat.* 256 (1998) 35-46.
- [4] A.T. Donaldson, Growth in Zircaloy-4 fuel clad arising from oxidation at temperatures in the range 623 K to 723 K, *Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1991.
- [5] P. Barberis, J.J. Vermoyal, V. Chabretou, V. Rebeyrolle, CASTA DIVA: Experiments and modelling of oxide induced deformation in nuclear components, *J. ASTM Intern.* 5 (2008) Paper ID JAI101124.
- [6] V. Busser, M.C. Baietto-Dubourg, J. Desquines, C. Duriez, J.P. Mardon, Mechanical response of oxidized zircaloy-4 cladding material submitted to a ring compression test, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 87-95.
- [7] M.A. Martín Rengel, Integridad estructural de vainas de combustible nuclear en condiciones de almacenamiento temporal en seco, *Publicación Técnica* 05-2010 (2010).